

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-012434

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

A61K 6/087

A61C 13/087

A61K 6/00

(21)Application number : 2001-197959

(71)Applicant : NISSHIN:KK

(22)Date of filing : 29.06.2001

(72)Inventor : HISHIMOTO MUNEMITSU

**(54) DENTAL MOLDED ARTICLE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a dental molded article which is not liable to elute bisphenol A that may cause an endocrine disrupting action, has excellent safety, and can satisfy necessary physical properties required for dental temporary coating crowns, denture bases, artificial teeth, dental corrective tools and the like.

**SOLUTION:** This dental molded article used in an oral cavity and having a prescribed shape is characterized by molding a copolyester resin comprising polyethylene terephthalate(PET) units and poly-1,4-dimethylenecyclohexane terephthalate(PCT) units. The resin has a characteristic to give molded articles having high transparency and mechanical properties by various molding methods (injection molding method, compression molding method and vacuum molding method), because of being modified into an amorphous form with the 1,4-cyclohexanedimethanol(CHDM) differently from general PET.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 11.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3488704

[Date of registration] 31.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12434

(P2003-12434A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
A 6 1 K 6/087		A 6 1 K 6/087	4 C 0 8 9
A 6 1 C 13/087		A 6 1 C 13/087	
A 6 1 K 6/00		A 6 1 K 6/00	D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-197959 (P2001-197959)

(22) 出願日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(71) 出願人 391011490

株式会社ニッシン

京都府京都市南区唐橋平垣町8番地

(72) 発明者 菱本 宗光

京都府亀岡市旭町宮林22-1 株式会社ニ  
ッシン亀岡工場内

(74) 代理人 100068032

弁理士 武石 靖彦 (外2名)

Fターム(参考) 4C089 AA03 AA06 BE07 CA06

(54) 【発明の名称】 歯科用成形体

(57) 【要約】

【目的】 内分泌攪乱作用を引き起こす可能性のあるビスフェノールAの溶出の恐れがなく安全性に優れ、暫間被覆冠、義歯床、人工歯、歯科矯正具等に要求される必要物性を満たし得る歯科用成形体を提供する。

【解決手段】 口腔内において使用される所定形状を有した歯科用の成形物で、当該成形物は、ポリエチレンテレフタレート (P E T) 構成単位とポリ-1,4-ジメチレンシクロヘキサントテレフタレート (P C T) 構成単位とから成る共重合ポリエステル樹脂により形成されている。この樹脂は、一般的なP E Tとは異なり、1,4-シクロヘキサジメタノール (C H D M) により非晶質に改質されているために、各種の成形方法 (インジェクション成形法、コンプレッション成形法及び真空成形法) において高い透明性及び機械的物性の成形体を得られるという特性を有している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 口腔内において使用される所定形状を有した歯科用の成形物であって、当該成形物が、ポリエチレンテレフタレート構成単位とポリ-1,4-ジメチレンシクロヘキサントテレフタレート構成単位とから成る共重合ポリエステル樹脂により成形されたものであることを特徴とする歯科用成形体。

【請求項2】 前記歯科用成形体が、暫間被覆冠、義歯床、人工歯及び歯科矯正具からなる群より選ばれた形態を有するものであることを特徴とする請求項1に記載の歯科用成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビスフェノールAの溶出の恐れがなく、安全性に優れ、しかも暫間被覆冠、義歯床、人工歯などに要求される種々の必要物性をも満たすことが可能な歯科用成形体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】これまで歯科の分野では、義歯床用材料、暫間被覆冠等を製造するための原料としてポリカーボネートが使用されてきている。ポリカーボネートは、芳香族ポリ炭酸エステル結合を有した熱可塑性プラスチックであり、その理工学特性（機械的特性、耐熱性、耐寒性など）が優れている。ところが、近年、環境ホルモン問題としてビスフェノールA等による内分泌攪乱作用が指摘され、歯科分野にて広く使用されているポリカーボネートが、i)ビスフェノールAを出発物質として合成されること、ii)加水分解によりビスフェノールAを生じること等の理由から問題視されるようになっており、ビスフェノールAの問題が無いポリカーボネート代替原料が要望されている。

【0003】例えば暫間被覆冠としての必要条件としては以下のものが挙げられる。

1)成型品は乳白色黄色に着色する必要があるので、原料の材質自体は透明無色の色調であること。

2)薄状成形物をハサミ等でトリミングする時などに割れが生じることのない靱性及び耐衝撃性を有していること。

3)エステル系溶剤(MMA)との接触による面荒れ、破壊が生じることのない耐溶剤性を有していること。

4)MMA-PMMA系レジンの接着性を有していること。

5)医療用具として使用でき、食品衛生法、FDAでの承認が受けられる安全性を有していること。

6)研削、研磨性が良好であり、耐磨耗性が優れていること。

【0004】しかしながら、これまでに、暫間被覆冠としての性能を満たすポリカーボネート代替原料は見出されておらず、義歯床や人工歯についても同様であっ

た。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題点を解決し、内分泌攪乱作用を引き起こす可能性のあるビスフェノールAの溶出が一切なく、安全性に優れ、しかも暫間被覆冠、義歯床、人工歯などに要求される種々の必要物性を十分に満たすことが可能な歯科用成形体を提供することを課題とする。

【0006】本発明者らは、内分泌攪乱作用についての問題が一切ない種々の代替材料について詳細な検討を行った結果、現在、一般工業分野において塩化ビニルの代替品として建材やフィルム等に使用されつつあり、医療分野では透析装置のハウジングやコネクター等に使用されているグリコール変性PET（ポリエチレンテレフタレート（PET）とポリ-1,4-ジメチレンシクロヘキサントテレフタレート（PCT）の共重合ポリエステル樹脂）が、暫間被覆冠などの歯科用成形体として必要とされる各種物性（安全性、接着性、耐衝撃性、耐磨耗性等）を十分に満たし、実際の使用においても問題のないことを確認して、本発明を完成した。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決可能な本発明の歯科用成形体は、口腔内において使用される所定形状を有した成形物で、当該成形物が、ポリエチレンテレフタレート構成単位とポリ-1,4-ジメチレンシクロヘキサントテレフタレート構成単位とから成る共重合ポリエステル樹脂により成形されたものであることを特徴とする。

【0008】更に本発明は、上記の特徴を有した歯科用成形体において、前記歯科用成形体が、暫間被覆冠、義歯床、人工歯及び歯科矯正具からなる群より選ばれた形態を有するものであることを特徴とするものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の歯科用成形体について説明する。本発明の歯科用成形体は、ポリエチレンテレフタレート（PET）構成単位とポリ-1,4-ジメチレンシクロヘキサントテレフタレート（PCT）構成単位とから成る共重合ポリエステル樹脂を成形することにより得られたものであり、この樹脂は、テレフタル酸、エチレングリコール及び1,4-シクロヘキサジメタノール（CHDM）との共重合体である。この共重合ポリエステル樹脂（コポリエステル）は、これまでの一般的なPETとは異なり、CHDMにより非晶質に改質されているために、各種の成形方法において高い透明性及び機械的物性が得られるという特性を有している。

【0010】本発明の歯科用成形体を構成する共重合ポリエステル樹脂は、PCT成分よりもPET成分を多く含むものであっても、PET成分よりもPCT成分を多く含むものであっても良く、このような樹脂としては、ペレット等の形態で市販されている製品、例えばイース

トマン・ケミカル社のイースター（登録商標）やコダー（登録商標）などが利用でき、これらの樹脂を用いて暫間被覆冠を成形する際には、インジェクション成形法、コンプレッション成形法及び真空成形法のいずれもが使用できる。一方、義歯床や人工歯を成形する際には、インジェクション成形法又はコンプレッション成形法が適している。上記の組成より成る共重合ポリエステル樹脂は成形性も良いので、各成形方法における成形条件は一般的な条件で良く、汎用の成形機を用いて容易に加工可能である。

【0011】射出成形法により本発明品の歯科用成型体を製造する場合、まず、ペレット状原料をメーカー指示に従って乾燥させた後、汎用型射出成形機のパレル温度を200～280℃に設定し、原料を軟化、熔融させ射出成形を行う。上記温度設定範囲の如何なる条件においても良好な成型体が得られるが、例えばイーストマンケミカル社製のイースター6763（PCT成分よりもPET成分を多く含む）については特にパレル温度220～240℃が好ましく、イーストマンケミカル社製のイースターDN004（PET成分よりもPCT成分を多く含む）については特にパレル温度250～270℃が好ましい。

【0012】又、圧縮成形法を用いる場合には、ペレット状原料、或いはシート状成型体を必要に応じてメーカー指示に従って乾燥させた後、汎用型遠赤外線電気炉にて130～280℃の範囲で軟化、熔融させ、その後、汎用型圧縮成型機により圧縮成型を行う。上記温度設定範囲の如何なる条件においても良好な成型体が得られるが、例えばイーストマンケミカル社製のイースター6763については特に軟化、熔融温度150～200℃が好ましく、イーストマンケミカル社製のイースターDN004については特に軟化、熔融温度170～220℃が好ましい。

【0013】PET構成単位とPCT構成単位とから成る共重合ポリエステル樹脂を成形して得られた本発明の歯科用成型体の場合、ビスフェノールAを出発物質として合成されたものでないために、使用時にビスフェノールAの溶出や発生の問題が一切なく医療用具として安心して使用することができ、食品衛生法やFDAでの承認が受けられる安全性を有している。その上、この歯科用成型体は、暫間被覆冠として要求される前述の各種必要条件を全て満たしており、原料の材質自体が透明無色の色調であるので成型品を乳白色黄色に着色することが可能で、優れた耐衝撃性を有していることでトリミング時に割れが生じることもなく、研削及び研磨性が良好で、耐磨耗性にも優れている。又、耐溶剤性も優れており、エステル系溶剤（MMA）との接触による面荒れや破壊が生じることもなく、MMA・PMMA系レジンとの接着性を有している。

【0014】このように、本発明の歯科用成型体を構成

する共重合ポリエステル樹脂は、歯科分野でのポリカーボネート代替原料として非常に有用であり、特に暫間被覆冠、義歯床、人工歯、歯科矯正具（特に歯科矯正装置のプラスチック成型体部分）等に適している。尚、本発明では、歯科用成型体の特性状、機械的物性を向上させる必要がある場合には無機フィラーやガラス繊維等を混合、充填することも可能である。以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 10 【0015】

【実施例】実施例1：本発明の歯科用成型体を構成する共重合ポリエステル樹脂と、従来から使用されている樹脂（ポリカーボネート樹脂及び、ポリエーテルサルフォン樹脂）との各種物性比較結果

実験に使用した樹脂のグレードは以下の通りである。

本発明品1：イーストマンケミカル社製のイースター6763・（PET/PCTのモル比>1.0）

本発明品2：イーストマンケミカル社製のイースターDN004・（PET/PCTのモル比<1.0）

従来品1：ポリカーボネート樹脂（市販の射出成形用グレード品）

従来品2：ポリエーテルサルフォン樹脂（市販の射出成形用グレード品）

【0016】1）環境ホルモン物質（エンドクライン阻害物質）の検出試験

試験方法：上記の樹脂より成る成型体5.6gに対し200mlの割合の純水を加え、60℃で1週間浸漬した。得られた水溶液について高速液体クロマトグラフィー法にて分析を行い（検出限界：0.0005μg/ml（0.5ppb））、環境ホルモン物質の検出の有無を確認した。

試験結果：上記方法にて測定された各種成型体についての検出状況は、以下の通りであった。

本発明品1：検出せず

本発明品2：検出せず

従来品1：検出した

従来品2：検出せず

#### 40 【0017】2）色調・審美性比較試験

試験方法：予め歯科用成型体の色調に着色した原料を使用して成型した各種成型体について、その色調及び、口腔内装着時の審美性を目視により評価した。試験結果：上記方法にて評価された各種成型体についての色調・審美性は、以下の通りであった。

本発明品1：良好

本発明品2：良好

従来品1：良好

従来品2：問題あり（原料自体が黄透明色の為、歯科用成型体としての調色が困難であった）

## 【0018】3) 接着強度試験

試験方法：15×15×3mmのサイズに調整した各種成型体について、先ずφ5mm開孔のマスキングテープを貼り、接着面積を規定した。次に、歯科用即時重合レジンマイキープラス（株）ニッシン社製によりφ5mmの亚克力棒を植立した。試験体を3時間以上静置させた後、オートグラフAG-50B（島津製作所社製）を使用し、テストスピード2mm/minにて引っ張り試験を行い、接着強度を評価した。

試験結果：上記試験方法にて測定された各種成型体についての接着強度は、以下の通りであった。

本発明品1：271kgf/cm<sup>2</sup>

本発明品2：164kgf/cm<sup>2</sup>

従来品1：141kgf/cm<sup>2</sup>

従来品2：33kgf/cm<sup>2</sup>

## 【0019】4) MMAに対する耐溶剤性試験

試験方法：15×15×3mmのサイズに調整した各種成型体について、沸騰水中で1時間還流させた後、十分に乾燥させた成型体にメタクリル酸メチル（以下、MMAと略す）を滴下した。そして、直ちにMMAを払拭した場合及び、1分後に払拭した場合について、表面の溶解性及び亀裂の有無を目視にて確認した。試験結果：上記試験方法にて測定された各種成型体の耐溶剤性は、以下の通りであった。

	接触直後	1分間接触時
本発明品1：	○	○
本発明品2：	○	○
従来品1：	○	×
従来品2：	◎	×（亀裂、破壊）

判定基準／面荒れや亀裂が全く生じない（◎）、殆ど生じない（○）、生じる（×）

## 【0020】5) 耐摩耗性試験（歯ブラシ摩耗率）

試験方法：5×5×7mmのサイズに調整した各種成型体について、37℃で24時間吸水させた。その後、研磨液（歯磨き粉（デンターTライオン（ライオン株社製））700g＋純水350mlの懸濁液）に浸漬した

歯ブラシ上（バトラー#411のブラシ頭部4個分）に150gfで一萬回（2000m）及び、二萬回（4000m）成型体を滑走させ、摩耗前後の重量減より摩耗率を算出した。試験結果：上記試験方法にて測定された各種成型体についての歯ブラシ摩耗率（重量%）は、以下の通りであった。

	一万回	二万回
本発明品1：	4.2%	8.5%
本発明品2：	6.2%	12.5%
従来品1：	2.5%	4.5%
従来品2：	3.2%	6.1%

## 【0021】6) 総合評価・判定

本発明品1及び2の成型体は、安全性、接着性、耐衝撃性、耐摩耗性が良好であり、歯科用成型体としての使用に適したものである。これに対して、従来品1の成型体は機械的物性は優れているが、ビスフェノールA溶出の問題があり、歯科用成型体としての使用にあまり適していない。又、従来品2の成型体は、色調、接着性、及びMMAとの接触による脆化の問題等があり、歯科用成型体には不向きである。

## 【0022】

【発明の効果】本発明の歯科用成型体は、PET構成単位とPCT構成単位とから成る非結晶性可塑性の共重合ポリエステル樹脂により構成されているために、従来のポリカーボネートのような使用時におけるビスフェノールAの溶出や発生の恐れについての問題が一切なく、安全性の点で非常に優れている。しかも、この共重合ポリエステル樹脂は、高い機械的特性を有しており、成形性も良好であるので、汎用成形機を用いて暫間被覆冠、義歯床、人工歯などの種々の形態の成形品に容易に加工できるという利点もある。又、暫間被覆冠等の形態に成形された本発明の歯科用成型体は、実際の患者に使用した場合、MMA-PMMAレジンの良好な接着性を示し、十分な耐性（耐摩耗性、耐衝撃性等）を有している。